

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ ОКСИДОВ АЗОТА ИЗ ИХ РАСТВОРОВ В КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

А.И. Букаченко, к.т.н., М.А. Подустов, д.т.н., Т.И. Печенко, к.т.н.

НТУ «Харьковский политехнический институт»

Рассмотрены вопросы разложения комплексного соединения $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ в интервале температур 50-90 °С и содержании в нем до 27,4% масс. растворенных оксидов азота. Показано, что константа скорости этой реакции в значительной степени зависит от отношения давлений в приемнике паров оксидов азота, выделившихся в результате разложения, к сумме этого давления и парциального давления паров оксидов азота в реакторе. Получены основные зависимости данного процесса, которые позволят интенсифицировать процесс отбелки в производстве азотной кислоты и снизить энергозатраты.

Розглянуті питання розкладання комплексної сполуки $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$ в інтервалі температур 50-90 °С і вмісті в ньому до 27,4% мас. розчинених оксидів азоту. Показано, що константа швидкості цієї реакції значною мірою залежить від відношення тисків у приймальному парів оксидів азоту, що виділилися в результаті розкладання, до суми цього тиску і парціального тиску парів оксидів азоту в реакторі. Отримані основні залежності цього процесу, які дозволять інтенсифікувати процес відбілювання у виробництві нітратної кислоти і знизити енерговитрати.

В настоящее время в промышленности существует несколько схем производства концентрированной азотной кислоты: с использованием нитрозных газов; через промежуточную концентрацию, превышающую азеотропную, и другие. Во всех вышеперечисленных и других схемах образующаяся концентрированная азотная кислота содержит большое количество растворенных оксидов азота, поэтому ее направляют на отбелку.

При отбелке растворы оксидов азота в концентрированной азотной кислоте могут содержаться в объеме до 25% масс. [1] и образуют комплексное химическое соединение $\text{HNO}_3 \cdot \text{NO}_2$.

Реакция разложения этого комплексного соединения в процессе отбелки на азотную кислоту и оксиды азота сопровождается поглощением тепла. Равновесие реакции смещается вправо с повышением температуры.

Процесс отбелки является завершающей стадией в производстве концентрированной азотной кислоты, при которой происходит выделение из азотной кислоты растворенных оксидов азота. Процесс осуществляется путем ректификации в отбелочных колоннах. Свободная от оксидов азота азотная кислота отводится из кубовой части отбелочной колонны потребителям, а выделившиеся оксиды азота вновь направляются на переработку в азотную кислоту.

Применяемые в настоящее время отбелочные колонны не экономичны и имеют низкую производительность. В концентрированной азотной кислоте после них, как правило, содержится большое количество нитратов кальция и железа в виде нитратных солей, которые попадают в азотную кислоту, главным образом, через неплотности в трубчатках и при остановках теплообменной аппаратуры. Кроме того, в азотной кислоте после ее отбеливания остаются растворенные оксиды, которые также снижают качество продукционной азотной кислоты. В связи с этим необходимо проведение исследований, направленных на оптимизацию данного технологического процесса.

Процесс отбелки до настоящего времени изучен недостаточно. В литературе [2, 3] он рассматривается лишь исключительно как тепловой процесс, зависящий от скорости подвода тепла. Это затрудняет проектирование, расчет современных отбелочных колонн и усовершенствование действующих производств.

С целью определения влияния температурного режима на процесс отбелки, установления зависимости скорости и времени разложения комплексного соединения от концентрации в нем оксидов азота, а также других параметров были проведены экспериментальные исследования.

В условиях повышенной концентрации азотной кислоты при высоких температурах увеличивается коррозия нержавеющей стали, которая первоначально использовалась для изготовления экспериментальной установки. Продукты коррозии оказывали существенное влияние на точность экспериментов.

Для исключения влияния этих факторов и с целью более точного определения концентраций азотной кислоты и оксидов азота в паровой и жидкой фазах и температуры, как определяющего показателя разложения комплексного соединения, в ходе исследований была изготовлена новая экспериментальная установка, состоящая из реактора, холодильника-конденсатора и контрольно-измерительных приборов.

Реактор был изготовлен из алюминиево-титанового сплава АТ-3, который стоек к кипящей азотной кислоте повышенной концентрации, насыщенной оксидами азота, а остальные элементы установки – из титана марки ВТ-1. Для предотвращения местных перегревов, создания равномерного испарения и интенсивного перемешивания реактор был заполнен стеклянными шариками диаметром 25 мм.

Длительная эксплуатация установки показала, что алюминиево-титановый сплав и титан хорошо зарекомендовали себя при высоких температурах в среде кипящей азотной кислоты с растворенными в ней оксидами азота. Кроме того, за это время не обнаружено какой-либо тенденции к образованию взрывоопасных соединений на поверхности титана, на которые указывают некоторые исследования.

Реактор был оборудован регулируемым электрическим нагревателем, что позволяло устанавливать и поддерживать температуру на заданном значении. В целях предотвращения потерь тепла и конденсации оксидов азота на стенках реактора и трубок, отводящих оксиды азота, реактор был покрыт теплоизоляцией. Температуру в реакторе измеряли ртутным термометром с ценой деления 0,1 °С. Для точного измерения термометр помещали в реактор без кармана, используя сальниковое уплотнение. Давление измерялось образцовым манометром типа МО, подключенным через разделительную мембрану.

Калибровка установки проводилась по дистиллированной воде и чистому жидкому тетраоксиду азота путем сравнения действительной их температуры кипения, замеряемой термометром, с температурой кипения при соответствующем давлении, приведенной в справочниках.

Относительно высокая устойчивость и возможность получения тетраоксида азота в сравнительно чистом виде позволяют выбрать его в качестве одного из независимых компонентов исследуемой системы и воспользоваться его свойствами в растворах с азотной кислотой для сравнения с аналогичными свойствами этих чистых веществ при одинаковых температурах [4]. Для опытов брались жидкий тетраоксид азота и азотная кислота 98,5% масс., которые очищались многократной перегонкой в дистилляционной колонке из молибденового стекла. Из этих компонентов приготавливался исходный раствор заданного состава.

В предварительно нагретый до необходимой температуры реактор впрыскивали за счет перепада давлений 0,5635 кг раствора, приготовленного из азотной кислоты и жидкого тетраоксида азота, и открывали вентиль для отвода паров оксидов азота. С момента открытия вентиля отмечали время протекания процесса разложения комплексного соединения. Выделяющиеся в процессе эксперимента оксиды азота и пары азотной кислоты поступали в холодильник на конденсацию и собирались затем в калиброванную емкость. Пробы на анализ из реактора отбирались с интервалом времени от нескольких секунд до нескольких минут, в зависимости от исследуемой температуры и текущей концентрации оксидов азота в растворе, что устанавливалось опытным путем.

Для уменьшения потерь оксидов азота и азотной кислоты пробы отбирались в предварительно охлажденные стеклянные ампулы с фторопластовой трубкой, обеспечивающей плотное соединение ампулы с пробоотборником на установке. Небольшое отверстие в ампуле обеспечивало связь ее объема с атмосферой во время отбора пробы. В отобранных пробах гравиметрическим методом определялось содержание оксидов азота (перманганатометрически) и общая кислотность (щелочным титрованием). По данным анализов составлялся материальный баланс по оксидам азота, выделившимся из раствора и оставшимся в азотной кислоте.

Разложение комплексного соединения изучали при атмосферном давлении в холодильнике-конденсаторе и калиброванной емкости, температурах в реакторе 50, 70, 90 °С и начальной концентрации оксидов азота

в растворе для всех исследуемых температур 27,4% масс. Результаты экспериментальных данных по снижению концентрации оксидов азота в комплексном соединении в зависимости от времени реакции для исследованных температур приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные данные по разложению комплексного соединения в интервале температур 50-90 °С

Время с начала реакции, мин	Массовая доля N ₂ O ₄ в растворе при 50 °С, %	Время с начала реакции, мин	Массовая доля N ₂ O ₄ в растворе при 70 °С, %	Время с начала реакции, мин	Массовая доля N ₂ O ₄ в растворе при 90 °С, %
0,5	26,0	0,25	25,1	0,25	21,3
1	24,7	0,5	23,3	0,5	17,6
2	22,4	1	20,2	0,75	15,2
3	20,5	2	16,0	1	13,1
5	17,4	3	13,0	1,5	10,5
7	14,7	4	10,9	2	8,6
9	12,7	6	7,9	4	4,4
12	10,4	8	5,7	6	2,5
16	7,9	10	4,3	8	1,4
20	5,9	14	2,6	10	0,8

Из табл. 1 видно, что процесс разложения комплексного соединения до массовой доли в нем оксидов азота 2-5% масс. протекает с большой скоростью, затем он замедляется. С повышением температуры скорость разложения возрастает. При температуре 50 °С выделение оксидов азота из раствора практически прекращается при достижении их массовой доли в комплексном соединении около 5% масс., при температуре 70°С – около 2,5% масс., а при температуре 90°С – около 1% масс. Таким образом, получить продукционную азотную кислоту в процессе отбелки с содержанием оксидов азота 0,2 % масс., как этого требует регламент, при этих условиях невозможно. Это объясняется, по-видимому, тем, что, с одной стороны, снижение концентраций оксидов азота

в растворе приводит к тому, что отношение давлений в реакторе и приемнике оксидов азота приближается к единице. С другой стороны, при малых концентрациях оксидов азота в растворе начинается разложение самой азотной кислоты на воду и оксиды азота, которые начинают обогащать исследуемый раствор.

По экспериментальным данным определены зависимости изменения концентрации оксидов азота в азотной кислоте от времени разложения комплексного соединения для изученных температур, которые имеют вид:

$$\text{при } 50\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{NOx} = \frac{51,62 - \tau}{1,88 + 0,165 \cdot \tau};$$

$$\text{при } 70\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{NOx} = \frac{25,87 - \tau}{0,95 + 0,269 \cdot \tau};$$

$$\text{при } 90\text{ }^{\circ}\text{C} \quad C_{NOx} = \frac{15,17 - \tau}{0,55 + 0,531 \cdot \tau},$$

где C_{NOx} – концентрация оксидов азота в растворе в пересчете на тетраоксид азота, % масс.; τ – время с начала реакции, мин

Рассчитанные по этим уравнениям массовые доли оксидов азота в растворе хорошо согласуются с экспериментальными данными. Средняя величина расхождений не превышает 3 %.

Исходя из экспериментальных данных по разложению комплексного соединения, была рассчитана скорость реакции его разложения, так как, зная ее, можно определить количество выделившихся оксидов азота в любой момент времени. Численные значения скорости реакции в зависимости от содержания оксидов азота в растворе для изученных температур при одном и том же начальном содержании оксидов азота в растворе приведены в табл. 2. Скорость выражали как отношение массы выделившихся оксидов азота в единицу времени к общей оставшейся массе раствора.

Таблица 2

Скорость реакции разложения комплексного соединения в зависимости от массовой доли в нем оксидов азота в интервале температур 50-90 °С

Массовая доля N_2O_4 в растворе	Скорость разложения, кг / (кг·мин)		
	при 50 °С	при 70 °С	при 90 °С
2	—	—	0,0075
4	—	0,0050	0,0125
6	0,0050	0,0081	0,0200
8	0,0063	0,0119	0,0325
10	0,0075	0,0163	0,0475
12	0,0088	0,0238	0,0675
14	0,0100	0,0338	0,0900
16	0,0125	0,0450	0,1225
18	0,0163	0,0575	0,1600
20	0,0206	0,0725	0,2025
22	0,0250	0,0875	0,2550
24	0,0300	0,1050	0,3125

Из табл. 2 видно, что скорость разложения комплексного соединения возрастает неравномерно с повышением температуры и массовой доли в нем оксидов азота. Так, при повышении температуры с 50 до 90 °С и концентрациях оксидов азота в растворе до 12% масс., скорость разложения увеличивается от 3 до 5 раз. При больших концентрациях увеличение скорости происходит примерно на порядок. При снижении массовой доли оксидов азота в комплексном соединении скорость его разложения при всех исследуемых температурах резко снижается.

При обработке экспериментальных данных было установлено, что скорость разложения комплексного соединения в исследуемом интервале температур описывается уравнением второго порядка. Константа скорости этой реакции в значительной степени зависит от отношения давления в приемнике паров оксидов азота, выделившихся в результате разложения, к сумме этого

давления и парциального давления паров оксидов азота в реакторе, что установлено впервые. При больших концентрациях оксидов азота в растворе это отношение меньше единицы, а при малых – оно стремится к единице, и разложение комплексного соединения замедляется, так как отношение концентраций в этом случае уменьшается быстрее, чем увеличивается отношение давлений.

Полученное уравнение зависимости константы скорости разложения комплексного соединения от концентрации оксидов азота в растворе, времени реакции, давления в приемнике оксидов азота и парциального давления паров оксидов азота в реакторе для изученных температур имеет вид:

$$K = \frac{2,303}{\tau} - \frac{P}{P + P_0 \cdot C_x} \cdot \lg \frac{C_0}{C_x},$$

где K – константа скорости реакции, $(\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$; τ – время, мин; P – давление в приемнике паров тетраоксида азота, выделяющегося из раствора, МПа; P_0 – давление паров чистого тетраоксида азота при данной температуре, МПа; C_x – текущая мольная доля оксидов азота в комплексном соединении, отн. ед.; C_0 – начальная мольная доля оксидов азота в комплексном соединении, отн. ед.

Численные значения констант скорости разложения комплексного соединения при исследуемых температурах, рассчитанные по этому уравнению, сохраняют постоянные значения во времени и не зависят от концентрации, что свидетельствует о правильности определения порядка реакции и ее кинетического уравнения. Расхождение рассчитанных значений константы скорости реакции лежит в пределах 2%.

Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения от температуры иллюстрирует рисунок.

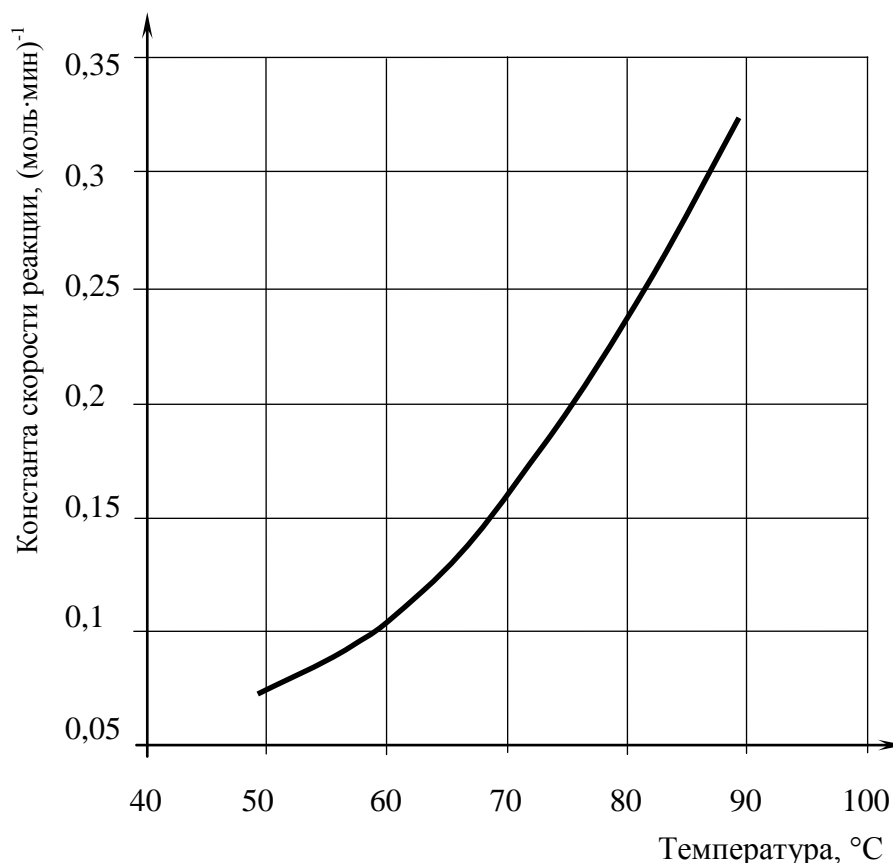


Рисунок. Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения от температуры

Из рисунка видно, что с увеличением температуры константа скорости реакции возрастает. Однако она возрастает в значительно меньшей степени, чем по правилу Вант-Гоффа [5, 6]. Это объясняется, по-видимому, тем, что значительная часть подводимого тепла расходуется на диссоциацию тетраоксида до диоксида азота.

Зависимость константы скорости разложения комплексного соединения при исследуемых температурах можно описать следующим уравнением:

$$K = 74224 \cdot e^{-37300/RT},$$

где K – константа скорости, $(\text{моль} \cdot \text{мин})^{-1}$; 74224 – предэкспоненциальный множитель; 37300 – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·град); T – температура, К.

Предэкспоненциальный множитель определяется экспериментально по константам скорости разложения комплексного соединения при исследуемых температурах, а кажущаяся энергия активации – графически через тангенс угла наклона прямой изменения константы скорости реакции в аррениусовских координатах и оси абсцисс [7].

Из найденного значения энергии активации можно сделать вывод, что реакции разложения комплексного соединения при температурах 50-90 °С протекают в кинетической области.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Атрощенко В.И.* Технология азотной кислоты / В.И. Атрощенко, Н.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. – 496 с.
2. *Товажняньський Л.Л.* Технологія зв'язаного азоту: підручник / [Л.Л. Товажняньський, О.Я. Лобойко, Г.І. Гринь та ін.] за ред. О.Я. Лобойка. – Харків: НТУ «ХП», 2007. – 536 с.
3. *Бонне М.* Производство азотной кислоты в агрегатах большой единичной мощности / [М. Бонне, Н.Д. Заичко, М.М. Караваев] под. ред. В.М. Олевского. – М.: Химия, 1985. – 398 с.
4. *Караваев М.М.* Справочник азотчика. Т.1. / [М.М. Караваев, А.К. Чернышов, М.И. Ильченко и др.] под ред. Е.Я. Мельникова. – М.: Химия, 1987. – 464 с.
5. *Павлов А.С.* Практикум по физической химии: учебное пособие / А.С. Павлов, А.А. Столяров. – Тверь: Тверской гос. ун-т, 2004. – 108 с.
6. *Бурмистрова О.А.* Практикум по физической химии: учебное пособие / [О.А. Бурмистрова, М.Х. Карапетьянц, Г.С. Каретников и др.] под ред. С.В. Горбачева. – М.: Высшая школа, 1974. – 496 с.
7. *Эммануэль Н.М.* Курс химической кинетики. / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.

Авторы:

А.И. Букатенко;

М.А. Подустов;

Т.И. Печенко.